

## 明 細 書

低誘電率膜、及びその製造方法、並びそれを用いた電子部品

技術分野

- [0001] 本発明は、絶縁膜として、ダイヤモンド微粒子を結合したポーラス構造による低誘電率薄膜と、及びその製造方法、並びそれを用いた高集積度、高速動作型の半導体集積回路素子などの電子部品に関する。

背景技術

- [0002] 半導体集積回路素子のうち、特に超LSIデバイスでは、配線の微細化・高集積化に伴い、デバイス中に作られる配線を通る信号の遅延が、消費電力の低下とともに大きな課題となっている。特に高速ロジックデバイスでは、配線の抵抗や分布容量によるRC遅延が最大の課題となっており、中でも分布容量を小さくするために、配線間の絶縁材料に低誘電率の材料を用いることが必要とされている。
- [0003] 従来、半導体集積回路内の絶縁膜としては、シリカ膜( $\text{SiO}_2$ )、酸化タンタル膜( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、酸化アルミニウム膜( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、窒化膜( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )などが使用され、特に多層配線間の絶縁材料として、窒化膜、有機物やフッ素を添加したシリカ膜が低誘電率膜として使用され、或いは、検討されている。また、さらなる低誘電率化のための絶縁膜として、フッ素樹脂、発泡性有機シリカ膜を焼成したシリカ膜、シリカ微粒子を堆積したポーラスシリカ膜などが検討されている。
- [0004] 他方、ダイヤモンドは熱伝導度や機械的強度が、他の材料より優れているため、集積度が高く発熱量の多い半導体デバイスには、放熱には好適な材料で、近年、研究されている。例えば、特開平6-97671号公報では、スパッタ法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法などの製膜法により、厚さ $5\mu\text{m}$ のダイヤモンド膜を提案している。また、特開平9-263488号公報では、ダイヤモンド微粒子を基板上に散布し、これを核にCVD(化学蒸着堆積)法により炭素を供給してダイヤモンド結晶を成長させる製膜法を提案している。
- [0005] 本発明者らは、すでに特開2002-110870号公報に提示したように、ポーラス構造のダイヤモンド微粒子膜によって比誘電率2.72を得た。また、特開平2002-289

604号公報では、ダイヤモンド微粒子どうしは結合しないため、膜の強度が低いという課題があり、これを解決するためにヘキサクロロジシロキサン処理によりダイヤモンド微粒子間を架橋結合させて強化する方法を提案し、この処理によっても、特開2002-110870号公報と同等な比誘電率が得られることを示した。

[0006] さらに本発明者らは、ダイヤモンド微粒子を硫酸／硝酸からなる混酸中でダイヤモンド微粒子を加熱精製することにより、比誘電率2.1が得られることを学会(第50回応用物理学関係連合講演会予講集No.2. p913(2003))で発表している。

[0007] ここで、従来、低誘電率として知られている材料を次表に列挙する。

[0008] [表1]

材料名	比誘電率
シリカ (プラズマCVD)	4.2～5.0
フッ素添加シリカ	3.7
ダイヤモンド (単結晶)	5.68
ポーラスシリカ	1.5～2.5
ポーラスダイヤモンド	2.1～2.72
ポリイミド	3.0～3.5
ポリテトラフルオロエチレ	1.9
気体	1

[0009] 特許文献1:特開平6-97671号公報

特許文献2:特開平9-263488号公報

特許文献3:特開2002-110870号公報

特許文献4:特開2002-289604号公報

非特許文献1:第50回応用物理学関係連合講演会予講集No.2. p913(2003)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 前述のように、さらなる集積度の向上のために、表中のフッ素添加シリカの比誘電率3.7を下まわる材料を得るために種々研究がなされている。シリカ膜は、それ自体は電気陰性度の高い酸素と珪素の2種類の元素からなるため、配向分極が残り低誘電率膜としては不十分であることから、発泡法あるいは微粒子によるポーラスシリカが検討されている。しかし、これらは機械的強度が不十分で実用化には至っていない。

また、表中のフッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレンは、十分な比誘電率を有するものの、半導体製造工程における要求耐熱性 $300^{\circ}$  から $400^{\circ}\text{C}$ 以上という過酷な条件が満たされないため使用することが出来ない。ポリイミドは耐熱性樹脂ではあるが、 $400^{\circ}\text{C}$ 以上では炭化してしまい、やはり使用することが出来ない。

- [0011] さらに研究を進めると、絶縁破壊電圧及び絶縁抵抗が不十分である事が判明した。その理由は、特開平9-263488号公報に明らかにされているように、ダイヤモンド微粒子が不純物として非晶性炭素やグラファイトを含有しているからである。そのため、祖原料のダイヤモンド微粒子を、濃硫酸や濃硝酸で酸化により不純物を除去しているが、それでも不十分であり、さらに前記酸処理の酸化温度上昇など各種方法を検討してきたが、まだ十分高い電気抵抗値と十分高い絶縁破壊電圧が達成できなかった。
- [0012] このような研究の過程で、本発明者らは、ダイヤモンド微粒子が硝酸で処理されると表面にヒドロキシ基やカルボキシル基を生成し、また硫酸で処理されると、これらに加えてさらにスルホン酸基が生成することを見出した。即ち、これら親水基に親和する水分子と微量に含まれる不純物によってリーク電流をもたらし、絶縁破壊電圧も上がらないと考えられるのである。
- [0013] また、さらに研究を進めると、図3の□印で示すように、絶縁破壊電圧は $1.0\text{MV}/\text{cm}$ 以上必要なところが $0.58\text{MV}/\text{cm}$ 、絶縁抵抗の逆数であるリーク電流値は $10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であるべきところが $0.58\text{MV}/\text{cm}$ で $10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$ と電気特性が不十分である事が判明した。
- [0014] 赤外吸収スペクトロスコピーを用いて原因追求した結果、精製ダイヤモンド微粒子をヘキサクロロジシロキサンで処理すると、波数 $3400\text{cm}^{-1}$ でヒドロキシ基のブロードな吸収スペクトルが増加していることが判明した。このヒドロキシ基は、ヘキサクロロジシロキサンの未反応の $\text{Cl}-\text{Si}$ 結合が空気中の水分で加水分解し、 $\text{HO}-\text{Si}$ 結合になったと考えられる。このような研究の過程で、本発明者らは、このヒドロキシ基に親和する水分子と微量に含まれる不純物によってリーク電流をもたらし、絶縁破壊電圧も上がらなかったことが判明した。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者らは、前記水素イオンの発生を抑えることを目的に、鋭意検討した結果、少なくともダイヤモンド微粒子と空隙とを有する低誘電率膜において、前記低誘電率膜が、水への溶解度が常温で $1\text{g}/100\text{g}$ 以下の種々の金属炭酸塩物質と種々の金属硫酸塩物質とからなる群から選ばれる少なくとも1種の物質が有する金属を含有することを特徴とする優れた低誘電率膜を開発し、本発明に至った。
- [0016] 一部を除いて多くの金属は、単体及び水に溶解した金属イオンでは導電性であっても、金属酸化物、水不溶性金属塩は絶縁体である。本発明では、前述のダイヤモンド微粒子表面のイオン性基であるカルボキシル基とスルホン酸基とを非イオン化、即ち、水不溶化ないし難溶化することによって、絶縁破壊電圧及び絶縁抵抗を向上させることができた。ここで難溶化の基準として、金属炭酸塩または金属硫酸塩の水への溶解度と絶縁破壊電圧及び絶縁抵抗との関連を検討した結果、常温で少なくとも $1\text{g}/100\text{g}$ 以下であるとそれらの向上効果があることを見出した。前記金属炭酸塩または金属硫酸塩の水への溶解度は、低いほど好ましく、 $0.01\text{g}/100\text{g}$ 以下であることがさらに望ましく、不溶と公知されるものであってもよい。
- [0017] 本発明の低誘電率膜に含有させる金属は、特に、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、水銀、銀、鉛、ラジウムからなる群の少なくとも1種が好ましい。これら金属の炭酸塩は、いずれも常温の水への溶解度は、 $10^{-3}$ – $10^{-4}\text{g}/100\text{g}$ と低く、また、硫酸塩はいずれも常温の水への溶解度は、 $0.6$ – $10^{-6}\text{g}/100\text{g}$ と低く、本発明の目的に適合する。これらの金属のうち、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、銀がもっとも好ましい。
- [0018] これら金属を低誘電率膜に含有させる方法は、公知の方法で空隙を有するダイヤモンド微粒子膜を形成した後、金属炭酸塩または金属硫酸塩の水への溶解度が前記 $0.1\text{g}/100\text{g}$ 以下である金属の水酸塩、塩酸塩、硝酸塩など水溶性塩を選んでこれを、水に溶解し、この溶液を前記のダイヤモンド微粒子膜の空隙中に含浸させ、ダイヤモンド微粒子表面に結合しているカルボキシル基又は／及びスルホン酸基と結合させて不溶化させた後、水洗、乾燥させる。かくして本発明の不溶化金属塩処理された低誘電率膜が得られる。
- [0019] 本発明で用いる処理液としては、例えば、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、硝

酸カルシウム、塩化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、水酸化バリウム、塩化バリウム、硝酸バリウム、硝酸水銀、硝酸銀、硝酸鉛、塩化ラジウムの水溶液などがある。処理液の濃度は、0.1重量%から20重量%の間が好ましい。0.1重量%未満濃度の場合には処理速度が遅く好ましくない。20重量%または飽和濃度を超える水溶液の場合には、空隙中に浸入した過剰な塩を十分水洗することが困難となり好ましくない。

[0020] 空隙を有するダイヤモンド微粒子膜は、回路を描画した単結晶シリコン基板や導電膜や回路を描画したガラス基板に、その水分散液を塗布、乾燥して作成する。このダイヤモンド微粒子膜を、直ちに前記の本発明の処理液で処理してもよいし、このダイヤモンド微粒子膜をヘキサクロルジシロキサンなどで強化した後、処理してもよい。処理方法としては、基板に塗布したダイヤモンド微粒子膜を処理液に浸漬する方法、本発明の高濃度の処理液を前記膜の上に塗布する方法、前記膜の上に本発明の処理液を微粒子化して噴霧する方法などがある。

[0021] 本発明は、前述のような低誘電率膜を一構成要素とする電子部品をも含む。ここで電子部品としては、高集積度、高速動作型の半導体集積回路が最も好適であるが、前述の金属を含有する空隙とダイヤモンド微粒子とからなる低誘電率膜（ポーラスダイヤモンド微粒子膜）を有する一般の半導体素子やマイクロマシン、一般のコンデンサなどであってもよい。

[0022] 本発明で用いるダイヤモンド微粒子は、粒子径が1nmから、1,000nmの固体粒子で、純度は95%以上に精製されていることが好ましい。また、本発明の低誘電率膜の空隙率は、40%から70%であることが好ましい。

[0023] 本発明のダイヤモンド微粒子膜は、空隙を有しているため、当然、その表面は粗であるので緻密化を行う事ができる。そのためには、SOG (Spin on Glass) 法、SG (Silicate Glass) 膜法、BPSG (ホウ素燐SG) 膜法、プラズマCVD法等公知の方法を用いることができる。

[0024] また、本発明者らは、前記電気抵抗値を上げる、即ち、リーク電流を低下させることを目的に、鋭意検討した結果、少なくともダイヤモンド微粒子と空隙とを有する低誘電率膜において、このダイヤモンド微粒子表面が、 $-OH$  (ヒドロキシル) 基より疎水性である一般式 $-X$ 基を有することを特徴とする低誘電率膜を開発し、本発明に至った

- 。
- [0025] 前記一般式-X基のXが、水素、フッ素、C1-C4のアルコキシ基、フェノキシ基、o-(m-またはp-)アルキルフェノキシ基(ここでアルキル基はC1-C4)、OCOR、OCONRR'、OSiR3(ここでR、R'は、水素、C1-C4のアルキル基、フェニル基、o-(m-またはp-)アルキルフェニル基)であることが好ましい。
- [0026] 前記一般式-X基の中でさらに耐熱性として好ましい基は、300℃での熱処理条件にもたえることができる、フッ素、OSiR3(ここでR、R'は、水素、C1-C4のアルキル基、フェニル基、o-(m-またはp-)アルキルフェニル基)である。
- [0027] 本発明の低誘電率膜を製造する方法は、まず、ダイヤモンド微粒子を水などの溶媒に懸濁させて基板に公知の方法で塗布し乾燥させて膜を生成させ、ガス状態または液体状態で疎水化剤をダイヤモンド微粒子表面上にある活性水酸基と反応させる。この際の反応条件は、それぞれの疎水化剤とヒドロキシル基との反応性に最適の温度、濃度、時間を設定する。
- [0028] 前記一般式-X基のXとしてOSiR3基を形成させる疎水化剤としては、トリメチルモノクロロシラン、ジメチルジクロロシランなどのアルキルハロゲンシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザンなどのジ(テトラ、ヘキサまたはヘプタ)アルキルジシラザン、ジアルキルアミノトリメチルシランなどのジアルキルアミノトリアルキルシラン、トリメチルモノメトキシシランなどのトリアルキルモノアルコキシシラン、N、O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミドなどのN、O-ビス(トリアルキルシリル)アセトアミド、N、O-ビス(トリメチルシリル)トリフロロアセトアミドなどのN、O-ビス(トリアルキルシリル)トリハロゲンアセトアミド、トリメチルシリルイミダゾールやブチルジメチルシリルイミダゾールなどのアルキルシリルイミダゾール、トリフェニルモノクロロシランやモノフェニルモノクロロジメチルシランやジフェニルモノクロロモノメチルシランなどのアリール化アルキルモノハロゲンシラン、トリフェニルモノメトキシシランやモノフェニルジメチルメトキシシランやジフェニルモノメトキシモノメチルシランなどのアリール化モノアルコキシアルキルシランなどがある。
- [0029] また、X基としてアルコキシ基を形成させる疎水化剤としては、ジアゾメタンやジアゾエタンなどのジアゾアルキレンがあり、X基としてOCOR基を形成させる疎水化剤とし

ては、アセチルクロリド、プロピオン酸クロリド、ブチル酸クロリド、X基としてOCONHR基を形成させる疎水化剤としては、メチルイソシアナート、エチルイソシアナート、プロピルイソシアナート、ブチルイソシアナートなどのアルキルイソシアナートがある。また、Xが水素である場合は水素ガス、シラン、ジシランや水素化リチウムアルミニウムなど、Xがフッ素である場合はフッ素ガス、フッ化キセノン、4フッ化珪素、モノ(ジ、トリまたはテトラ)フルオロメタンなどのフッ化アルカンが使用できる。

[0030] 空隙を有するダイヤモンド微粒子膜は、回路を描画した単結晶シリコン基板や導電膜や回路を描画したガラス基板に、その水分散液を塗布、乾燥して作成する。このダイヤモンド微粒子膜を、直ちに前記の本発明の疎水化剤で処理してもよいし、このダイヤモンド微粒子膜をヘキサクロロジシロキサン、1, 3ジクロロテトラメチルジシロキサン、ジクロロジメチルシランなどで粒子間架橋強化した後、疎水化処理してもよい。疎水化処理方法としては、基板に塗布したダイヤモンド微粒子膜を疎水化剤溶液に浸漬する方法、疎水化剤溶液を前記膜の上に塗布する方法、前記膜の上に本発明の処理液を微粒子化して噴霧する方法、疎水化剤を単独または溶媒で希釈して加熱または常温で蒸気化して反応させる方法、水素やフッ素などガス状物質の場合はプラズマ雰囲気中で反応させる方法などがある。

[0031] 本発明で用いるダイヤモンド微粒子の表面には、前述のようにスルホキシル基やカルボキシル基がある場合がある。この場合には、これらの基にカルシウム、ストロンチウム、バリウム、水銀、銀、鉛、ラジウムからなる群の少なくとも1種を結合させてもよい。これら金属を低誘電率膜に含有させる方法は、公知の方法でよい。即ち、空隙を有するダイヤモンド微粒子膜を形成した後、前記金属の水酸塩、塩酸塩、硝酸塩など水溶性塩を選んでこれを水に溶解し、この溶液を前記のダイヤモンド微粒子膜の空隙中に含浸させ、ダイヤモンド微粒子表面に結合しているカルボキシル基及び／又はスルホン酸基と結合させて不溶化させた後、水洗、乾燥する。あるいは、希薄な前記金属塩溶液をダイヤモンド微粒子分散液に添加する方法などがある。この金属塩処理と上記疎水化剤処理とともに行う場合は、どちらを先に行ってもよいが、前者を先行して行う方が処理しやすい。前記金属塩処理と上記疎水化剤処理とを合わせると両方の効果が現われ、さらに絶縁抵抗、絶縁破壊電圧を向上させる事ができる。

[0032] 本発明は、前述のような低誘電率膜を一構成要素とする電子部品をも含む。ここで電子部品としては、高集積度、高速動作型の半導体集積回路が最も好適であるが、前述の金属を含有する空隙とダイヤモンド微粒子とからなる低誘電率膜(ポーラスダイヤモンド微粒子膜)を有する一般の半導体素子やマイクロマシン、一般のコンデンサなどであってもよい。

[0033] 本発明で用いるダイヤモンド微粒子は、粒子径が1nmから、1,000nmの固体粒子で、純度は95%以上に精製されていることが好ましい。また、本発明の低誘電率膜の空隙率は、40%から80%であることが好ましい。40%以下になると、主としてダイヤモンド微粒子の粒子径分布が広い場合で、誘電率が3以上となり好ましくない。また、これが80%以上では機械的強度が得られず実用性に乏しい。

[0034] 本発明のダイヤモンド微粒子膜は、空隙を有しているため、当然、その表面は粗であるので緻密化を行うことが好ましい。そのためには、SOG (Spin on Glass) 法、SG (Silicate Glass) 膜法、BPSG (ホウ素燐SG) 膜法、プラズマCVD法等公知の方法、あるいは5nm以下のダイヤモンド超微粒子分散液の塗布法などを用いることができる。

[0035] 本発明者らは、前記電気特性を改良することを目的に、ダイヤモンド微粒子膜の強化剤について鋭意検討した結果、少なくともダイヤモンド微粒子と空隙とを有する低誘電率膜において、前記ダイヤモンド微粒子表面が、少なくとも下記(a)の一般式で表される物質の少なくとも1種によって処理されることにより、ダイヤモンド微粒子同士が架橋するという強化処理を特徴とする低誘電率膜を開発し、多大な改善を得ることができた。

(a)一般式  $X_nR_{3-n}Si(OSi)_mR_{3-n}X_n$

(但し、 $n=1$ または $2$ 、 $m=0$ から $3$ の整数。 $X$ はハロゲン基、 $C1$ から $C6$ のアルコキシ基またはフェノキシ基、 $R$ は $C1$ から $C6$ のアルキル基。)

[0036] さらに、前記ダイヤモンド微粒子表面を、前記(a)の一般式で表される物質単独のみならず、下記(b)の一般式で表される物質の少なくとも1種と前記(a)で表される物質との混合物質によって処理することにより、十分な強度と満足できる電気特性をもつ低誘電率膜を得る事ができた。

(b)一般式  $X_3Si(OSi)_mX_3$ で表される物質。



(但し、 $m=0$ から3の整数。Xはハロゲン基、C1からC6のアルコキシ基またはフェノキシ基)

ダイヤモンド微粒子膜を処理する方法としては、少なくとも前記(a)および/または(b)の一般式の化合物(以後、強化剤と呼ぶ)を含む液体中に浸漬する方法、強化剤を含む液体を前記膜の上に塗布する方法、前記膜の上に本発明で使用する物質を含む液体を噴霧する方法、強化剤を単独または溶媒で希釈して加熱、または、常温で蒸気に晒して処理する方法などがある。

[0037] 前記(a)の一般式の化合物と前記(b)の一般式の化合物とを混合する場合は、(a)と(b)とを重量比で2:98〜98:2とすることができるが、70:30〜10:90とすることがさらに好ましい。この重量比は、ダイヤモンド微粒子表面を処理する前の液体状態での混合重量比とする。気体状態で処理する場合は、各物質の処理温度における蒸気圧を考慮する必要がある。ヒドロキシ基に対しては、ヘキサクロロジシロキサンはヘキサメトキシジシロキサンより反応性が高い。しかし副生成物として前者は塩化水素、後者はメタノールが脱離する。半導体回路の製造過程で本発明の低誘電率膜を形成させる場合、塩素イオンが悪影響を及ぼす場合があり、処理剤としては後者が好ましい。しかし塩素イオンが十分に除去される環境にある場合は前者が使用される。従って前者と後者とを混合して使用する場合は、各種半導体回路の製造工程の状況に応じて混合比は任意とすることができる。

[0038] 前記(a)および/または(b)の一般式で、Xはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン基、または、C1からC6のアルキルを有するアルコキシ基またはフェノキシ基、RはC1からC6のアルキル基である。ここでアルコキシ基、アルキル基ともC6を超えるとヒドロキシ基との反応速度が遅くなり好ましくない。また、フェノキシ基(C6)は反応性があり、本発明に使用することができる。ここでXとしてハロゲン基かアルコキシ基かの選択基準は、前述の反応性と塩素イオンの除去環境とすることができる。

[0039] 次に、前記(a)および/または(b)の一般式で、 $m$ が3を超えるとシロキサン鎖が長くなり、液状で処理する場合は粘度が高くなりダイヤモンド微粒子間に浸透し難く好ましくない。また、これらシロキサン化合物の蒸気で処理する場合も、 $m$ が3を超えると

沸点が高くなり好ましくない。従って、 $m$ が1の場合、即ちジシロキサン化合物が最も好ましい。

- [0040] 前記(a)および/または(b)の一般式において、 $X$ が反応性の塩素基、メキシ基、エトキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 $R$ が疎水性のメチル基またはエチル基であることが最も好ましい。さらに、 $m$ が1、即ちジシロキサン化合物であり、さらに $n$ が1または2、即ち塩素基、メキシ基やエトキシ基などアルコキシ基が2個または4個、メチル基またはエチル基が4個または2個が好ましい。
- [0041] 本発明の空隙を有するダイヤモンド微粒子膜は、単結晶あるいは多結晶シリコン基板、化合物半導体基板、石英基板、セラミック基板、ガラス基板などの半導体基板上に、或いは各種回路を形成した半導体製造中間製品基板上に形成する。これら基板表面は、酸化して親水化処理した後ダイヤモンド微粒子コロイド液を塗布する。
- [0042] 前述のように、ダイヤモンド微粒子コロイド液を塗布して堆積させた膜自体を、本発明の前記(a)および/または(b)の一般式の化合物で処理するほかに、基板と膜との間の密着性を向上させることが必要となる場合がある。この場合、前記親水化処理と前記塗布の間に前記(a)および/または(b)の一般式の化合物、中でもヘキサクロロジシロキサン、ヘキサメキシジシロキサンのいずれか或いはこれらの混合物で前処理することにより、基板とダイヤモンド微粒子膜との密着性を向上させることもできる。この際、十分反応させるために必要に応じて、適宜、乾燥、加熱などの処理を行うこともできる。
- [0043] 本発明では、(b)の一般式  $X_3Si(OSi)_mX_3$  において、 $X$ がC1からC6のアルコキシ基またはフェノキシ基である場合は、(a)物質と混合しないで処理剤としてしようすることができる。本物質は、室温または加熱によってダイヤモンド微粒子表面のヒドロキシ基と反応し、微粒子間を架橋することができる。
- [0044] 基板上に形成した強化後のダイヤモンド微粒子表面にヒドロキシ基や、ヘキサクロロジシロキサン残基のシラノール基が残存している場合は、ヘキサメチルジシラザン、モノメキシラン、モノクロシランなどで処理して疎水化しても良い。
- [0045] 本発明で用いるダイヤモンド微粒子は、精製工程で硫酸や硝酸を用いる場合があるため、その表面にはスルホ基やカルボキシ基が生成する場合がある。この場合に

は、これらの基にカルシウム、ストロンチウム、バリウム、水銀、銀、鉛、ラジウムからなる群の少なくとも1種の金属イオンを結合させてもよい。これら金属イオンで低誘電率膜を処理する方法は、空隙を有するダイヤモンド微粒子膜を形成した後、前記金属の水酸塩、塩酸塩、硝酸塩など水溶性塩を選んでこれを水に溶解し、この溶液を前記のダイヤモンド微粒子膜の空隙中に含浸させ、ダイヤモンド微粒子表面に結合しているカルボキシ基及び／又はスルホ基と結合させるか、あるいは、前記金属塩溶液をダイヤモンド微粒子分散液に添加する方法などがある。ここで不要な前記金属塩を除去するために、十分な水洗をした後、乾燥する。尚、金属塩処理と前記微粒子結合処理と合わせて行う場合は、どちらを先に行ってもよいが、前者を先行して行う方が処理しやすい。

[0046] さらに、前記金属塩処理と上記のヘキサメチルジシラザンなどによる疎水化剤処理とを合わせると両方の効果が現われ、さらに絶縁抵抗、絶縁破壊電圧を向上させる事ができる。

[0047] 本発明で用いるダイヤモンド微粒子は、粒子径が1nmから、1,000nmの固体粒子で、純度は95%以上に精製されていることが好ましい。また、本発明の低誘電率膜の空隙率は、40%から80%であることが好ましい。40%以下になると、主としてダイヤモンド微粒子の粒子径分布が広い場合で、誘電率が3以上となり好ましくない。また、これが80%以上では機械的強度が得られず実用性に乏しい。

[0048] ダイヤモンド微粒子コロイド作成には、一般に水媒体が用いられるが、分散媒中のダイヤモンド微粒子は前記粒子径の一次粒子に分散している事が好ましいが、見かけ上30nmから1000nm程度に凝集して二次粒子を形成していても使用できる。分散させるために、前述の誘電率、電気抵抗値、絶縁破壊電圧などの物性を悪下させない程度の範囲内で、公知の微粒子分散剤や公知の粘度調整剤を使用してもよい。

[0049] 本発明のダイヤモンド微粒子膜は、空隙を有しているため、当然、その表面は粗であるので緻密化を行うことが好ましい。そのためには、SOG (Spin on Glass) 法、SG (Silicate Glass) 膜法、BPSG (ホウ素燐SG) 膜法、プラズマCVD法等公知の方法、あるいは5nm以下のダイヤモンド超微粒子分散液の塗布法などを用いることができる。

[0050] 少なくとも前記(a)および/または(b)の一般式の化合物を含む化合物で、ダイヤモンド微粒子コロイド液を塗布し形成した堆積膜を処理する温度は、室温から400℃の範囲で実施する。前記化合物を希釈する溶剤の沸点にもよるが、好ましくは50℃から150℃程度の間の温度で処理し、同時に反応させる。また、室温で、ダイヤモンド微粒子堆積膜を前記化合物含有蒸気または液体で処理した後、40℃から400℃、好ましくは50℃から150℃程度の間の温度で加熱し反応させることもできる。

[0051] 本発明は、前述のような低誘電率膜を一構成要素とする電子部品をも含む。ここで電子部品としては、高集積度、高速動作型の多層配線型半導体集積回路が最も好適であるが、本発明のダイヤモンド微粒子と空隙とからなる低誘電率膜(ポーラスダイヤモンド微粒子膜)を有する一般の半導体素子やマイクロマシン、一般のコンデンサなどであってもよい。

#### 発明の効果

[0052] 本発明の不溶化金属塩処理したポーラスダイヤモンド微粒子膜は、従来のそれより絶縁抵抗が10から20倍向上し、絶縁破壊電圧も約3倍向上した。また、ポーラスダイヤモンド微粒子膜の最大の特徴である比誘電率も、処理前後で2.0から変わらないか、或いは1.8程度に低下し、低誘電率膜としての機能は十分維持している。

[0053] また、本発明の水酸基より疎水性である一般式-X基を有する化合物で処理したポーラスダイヤモンド微粒子膜は、従来のそれより絶縁抵抗が100倍以上向上し、絶縁破壊電圧も3.5倍以上向上し、実用基準に達した。また、ポーラスダイヤモンド微粒子膜の最大の特徴である比誘電率も、処理前後で2.1と変わらないか、或いは1.9程度に低下し、低誘電率膜としての機能は十二分に維持している。また、ダイヤモンド微粒子表面にスルホ基やカルボキシ基が存在する場合は、塩化バリウムなどの金属塩処理を合わせると、いっそうリーク電流の低下、絶縁破壊電圧の上昇を得ることができた。さらに、ダイヤモンドは伝熱性のよい材料として知られており、空隙をもたせても、従来のSOG膜にくらべて、伝熱性で劣る事はなかった。

#### 図面の簡単な説明

[0054] [図1]本発明のポーラスダイヤモンド微粒子膜のバリウム処理前後の電流-電圧特性を表すグラフである。括弧内の値は比誘電率を示す。

[図2]本発明のポーラスダイヤモンド微粒子膜の疎水化処理前後の電流-電圧特性を表すグラフである。

[図3]本発明のポーラスダイヤモンド微粒子膜の実施例1(■印)と比較例1(□印)で得た低誘電率膜の電流-電圧特性を表すグラフである。

[図4]本発明のポーラスダイヤモンド微粒子膜の実施例2で得た低誘電率膜の電流-電圧特性(■印)を表すグラフである。

### 発明を実施するための最良の形態

[0055] 以下に本発明の実施例を記すが、この実施例のみに本発明が限定されるものではない。

#### 実施例 1

[0056] <コロイド液の調整> 石英製ビーカー中の純水中に、精製したダイヤモンド微粒子を5重量%、ポリエチレングリコール600を1重量%となるように投入し、超音波槽にそのビーカーを浸して1時間かけて充分分散させて、灰色をした粘稠な分散液を得た。

[0057] <スピンコート工程>よく洗浄したシリコン基板をスピンのスピンドル上に置き、前記のコロイド液を流下して基板を1500rpmで回転させ遠心力で均一に塗布した。

[0058] <乾燥工程>ダイヤモンド微粒子液を塗布したシリコン基板を風乾して膜形成させた後、300℃ホットプレート上に置き1時間乾燥した。

[0059] <膜構造強化処理> このダイヤモンド微粒子膜付きシリコン基板を、容器に入れて密閉しジクロルメタンに1%溶解したヘキサクロロジシロキサン蒸気の蒸気中に常温で1時間さらして粒子間架橋させ、その後さらに300℃で1時間過熱処理した。

[0060] <金属塩処理> 次に、この膜付き基板を1%水酸化バリウム溶液に常温で1時間浸漬し、純水を流下させてよく洗浄した後、1時間常温純水に浸漬、さらに純水を流下させてよく洗浄し、100℃で1時間乾燥した。

[0061] <電流-電圧特性の測定> 大気中で水銀電極を膜上に置きシリコン基板との間に電圧をかけ、電圧、電流値、絶縁破壊電圧を測定し、予め測定していた膜厚で割って電解強度を算出した。

[0062] 実施例1で得た膜厚540nmの膜特性を図1に示す。水酸化バリウム処理したポーラスダイヤモンド微粒子膜は、処理前の膜と比較して、絶縁破壊電圧は0.32MV/cm

mから1.02MV/cmに3倍強向上した。絶縁抵抗を表すリーク電流は、0.01MV/cmでは $1 \times 10^{-9} \text{A/cm}^2$ 程度で差はなかったが、0.3MV/cmでは $1 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ から $2 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ に20倍減少した。また、比誘電率は、金属塩処理の前の2.0から1.8に向上した。

## 実施例 2

[0063] 実施例1における1%水酸化バリウムに代えて、0.17%水酸化カルシウムで金属塩処理した他は、同様な手順で実験した。膜厚は、430nmであった。この結果、カルシウム処理することによっても、絶縁破壊電圧は、0.86MV/cmから、1.05MV/cmに向上し、0.82MV/cmにおけるリーク電流は $1 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ から $7 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ に減少することがわかった。

[0064] 以下に本発明の実施例を記すが、この実施例のみに本発明が限定されるものではない。

## 実施例 3

[0065] <コロイド液の調整> 石英製ビーカ中の純水中に、精製したダイヤモンド微粒子を5重量%、ポリエチレングリコール600を1重量%となるように投入し、超音波槽にそのビーカを浸して1時間かけて充分分散させて、灰色をした粘稠な分散液を得た。

[0066] <スピコート工程> よく洗浄した一辺が約20mm正形状の親水化表面処理したシリコン基板をスピコータのスピンドル上に置き、前記のコロイド液を流下して基板を1500rpmで回転させ遠心力で均一に塗布した。

[0067] <乾燥工程> ダイヤモンド微粒子液を塗布したシリコン基板を風乾して膜形成させた後、300℃ホットプレート上に置き1時間乾燥した。

[0068] <膜構造強化処理> このダイヤモンド微粒子膜付きシリコン基板を、密閉容器に入れてジクロロメタンに1%溶解したヘキサクロロジシロキサン(HCDS)の入った蒸気に常温で1時間さらして粒子間架橋させ、その後さらに300℃で1時間過熱処理した。

[0069] <疎水化処理> 次に、この膜付き基板を1%ヘキサメチルジシラザン(HMDS)/ジクロロメタン混合溶液の入った容器に入れて密閉し、その蒸気に常温で1時間さらして疎水化処理し、その後さらに300℃で1時間過熱処理した。

[0070] <電流-電圧特性の測定> 大気中で水銀電極を膜上に置きシリコン基板との間に

電圧をかけ、電圧、電流値、絶縁破壊電圧を測定し、予め測定していた膜厚で割って電解強度を算出した。

- [0071] 実施例3で得た厚さ430nmの膜の電圧／電流特性を図2に示す。疎水化処理したポーラスダイヤモンド微粒子膜は、処理前の膜と比較して、絶縁破壊電圧は0.57MV/cmから1.03MV/cmに2倍近く向上した。絶縁抵抗を表すリーク電流は、電圧が0.01MV/cmでは $1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ から $2 \times 10^{-9} \text{A/cm}^2$ に低下し、0.23MV/cmでは $1 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ から $1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ に100分の1に減少した。また、比誘電率は、処理の前後で変わらず2.0であった。図2中の破線で示すように、一般に、絶縁破壊電圧は1MV/cm以上が要求されるが、本発明はこの点を達成している。また、リーク電流は、 $10^{-6} \text{A/cm}^2$ 以下であることが要求されるが、電圧0.4MV/cm以下ではこれを達成することができた。

#### 実施例 4

- [0072] 実施例3における1%ヘキサメチルジシラザンに代えて、1%トリメチルモノクロロシラン／トルエン溶液のガスで処理した他は、同様な手順で実験した。膜厚は、530nmであった。この結果、トリメチルモノクロロシラン処理することによって、絶縁破壊電圧は、1MV/cm以上の1.11MV/cmを達成し、リーク電流は、電圧が0.2MV/cmで $1.1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ を達成した。

#### 実施例 5

- [0073] <コロイド液の調整> 石英製ビーカ中の純水中に、精製したダイヤモンド微粒子を5重量%、ジメチルアミンを0.1重量%、分子量500万のポリエチレングリコールを1重量%となるように投入し、超音波槽にそのビーカを浸して1時間かけて充分分散させて、灰色をした粘稠な分散液を得た。

- [0074] <スピンコート工程>

よく洗浄したシリコン基板を一边が約20mmの正方形に切断し、表面を親水化処理した後、スピンコータのスピンドル上に置き、前記のコロイド液を流下して基板を1500rpmで回転させ遠心力で均一に塗布した。

- [0075] <乾燥工程>

ダイヤモンド微粒子液を塗布したシリコン基板を風乾して膜形成させた後、300℃ホ

ットプレート上に置き1時間乾燥した。

[0076] <膜構造強化処理>

このダイヤモンド微粒子膜付きシリコン基板を、密閉容器に入れてジクロロメタンに10%溶解したジクロロテトラメチルジシロキサン(DCTMDS)の入った蒸気にて常温で1時間さらして粒子間に十分浸透させ、その後さらに300℃で1時間過熱処理した。

[0077] <電流-電圧特性の測定>

大気中で水銀電極を膜上に置きシリコン基板との間に電圧をかけ、電圧、電流値、絶縁破壊電圧を測定し、予め測定していた膜厚で割って電解強度を算出した。

[0078] 実施例5で得た厚さ510nmの膜の電圧／電流特性を図3に示す。DCTMDS処理したポーラスダイヤモンド微粒子膜は、後述の比較例1で得た膜と比較して、絶縁破壊電圧は0.57MV/cmから2.0MV/cm(測定限界)以上の3.5倍以上に向上した。絶縁抵抗を表すリーク電流は、同様に比較して電圧が0.57MV/cmで $1 \times 10^{-4}$ A/cm<sup>2</sup>から $7 \times 10^{-8}$ A/cm<sup>2</sup>に、1MV/cmでは $1 \times 10^{-7}$ A/cm<sup>2</sup>に減少した。また、比誘電率は、処理の前後で変わらず2.0であった。図3中の破線で示すように、一般に、絶縁破壊電圧は1MV/cm以上、リーク電流は $1 \times 10^{-6}$ A/cm<sup>2</sup>以下が要求されるが、本発明はこれらのいずれをもクリアし、実用段階に達している。

また、本実施例のポーラスダイヤモンド微粒子膜は、電気特性測定用プローブを接触させて測定する際や、指触摩擦しても粒子間結合が破壊するなどの不都合はなく、十分な強度を保持していた。

## 実施例 6

[0079] 実施例5における10%DCTMDSに代えて、1重量%DCTMDSと1重量%ヘキサクロロジシロキサン混合液体のガスで処理した他は、同様な手順で実験した。測定結果は、膜厚は680nmで、比誘電率は2.1であった。絶縁破壊電圧は1MV/cm以上の1.43MV/cm、リーク電流は電圧が1MV/cmで $1 \times 10^{-6}$ A/cm<sup>2</sup>以下の $2 \times 10^{-7}$ A/cm<sup>2</sup>を達成した。また、本実施例のポーラスダイヤモンド微粒子膜は、指触摩擦しても粒子間結合が破壊するなどの不都合はなく、十分な強度を保持していた。

## 比較例1



- [0080] 実施例5における10重量%DCTMDSに代えて、1重量%ヘキサクロロジシロキサン溶液のガスで処理した他は、同様な手順で実験した。膜厚は510nmであった。このポーラスダイヤモンド微粒子膜は、絶縁破壊電圧0.6MV/cm、この直前でのリーク電流は $1 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ であり、実用化基準の絶縁破壊電圧1MV/cm以上、リーク電流 $1 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 以下の要求を達成できていない。

#### 産業上の利用可能性

- [0081] 本発明では、耐熱性及び熱伝導性の高い無機低誘電率膜であるポーラスダイヤモンド微粒子膜を用いて、初めて比誘電率1.8を実現した。また、絶縁破壊電圧も実用基準である1MV/cmをクリアし、リーク電流も実用電圧では $10^{-8} \text{A/cm}^2$ から $10^{-9} \text{A/cm}^2$ 程度であった。これにより、多層配線半導体素子や半導体キャパシタばかりでなく、高性能コンデンサなど他の高性能汎用電子部品の製造も可能となった。
- [0082] また、本発明では、耐熱性及び熱伝導性の高い無機低誘電率膜であるポーラスダイヤモンド微粒子膜を用いて、比誘電率2.0を実現した。また、絶縁破壊電圧も実用基準である1MV/cmを達成し、リーク電流値も実用電圧では $10^{-7} \text{A/cm}^2$ から $10^{-9} \text{A/cm}^2$ 程度であった。これにより、多層配線半導体素子や半導体キャパシタばかりでなく、高性能コンデンサ、配線間絶縁体その他の高性能汎用電子部品の製造も可能となった。
- [0083] さらに、本発明は、耐熱性及び熱伝導性の高い無機低誘電率膜であるポーラスダイヤモンド微粒子膜を用いて、比誘電率2.0を実現した。また、絶縁破壊電圧も実用基準である1MV/cmを超えて2.0MV/cm(測定限界)以上を達成し、リーク電流値も実用電圧では1MV/cmで $1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ を達成した。これにより、多層配線半導体素子や半導体キャパシタばかりでなく、高性能コンデンサ、配線間絶縁体その他の高性能汎用電子部品の製造も可能となり、コンピュータを始めとする電子産業の発展に大きな寄与をすることができる。

## 請求の範囲

- [1] 少なくともダイヤモンド微粒子と空隙とを有する膜からなる低誘電率膜において、前記低誘電率膜が、炭酸塩または硫酸塩の溶解度が常温で1g/100g以下である金属群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有することを特徴とする低誘電率膜。
- [2] 前記金属が、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、水銀、銀、鉛、ラジウムからなる群の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の低誘電率膜。
- [3] 少なくともダイヤモンド微粒子と空隙とを有する低誘電率膜において、前記低誘電率膜が、炭酸塩または硫酸塩の溶解度が常温で1g/100g以下である金属群から選ばれる少なくとも1種の金属の塩の水溶液で処理されていることを特徴とする低誘電率膜。
- [4] カルシウム、ストロンチウム、バリウム、水銀、銀、鉛、ラジウムからなる群の少なくとも1種の金属の塩の水溶液で処理されていることを特徴とする請求項3記載の低誘電率膜。
- [5] 請求項1から4いずれかに記載の低誘電膜を、少なくとも一つの構成要素とする電子部品。
- [6] 少なくともダイヤモンド微粒子と空隙とを有する膜からなる低誘電率膜において、前記ダイヤモンド微粒子表面が、水酸基に換えて水酸基より疎水性である一般式-X基を有することを特徴とする低誘電率膜。
- [7] 前記一般式-X基のXが、水素、フッ素、C1-C4のアルコキシ基、フェノキシ基、o-(m-またはp-)アルキルフェノキシ基(ここでアルキル基はC1-C4)、OCOR、OCONRR'、OSiR3[ここでR、R'は、水素、C1-C4のアルキル基、フェニル基、o-(m-またはp-)アルキルフェニル基]からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の低誘電率膜。
- [8] 前記一般式-X基のXが、OSiR3(ここでRはC1-C4のアルキル基)であることを特徴とする請求項1または2いずれかに記載の低誘電率膜。
- [9] 請求項1から3いずれかに記載の低誘電膜を少なくとも一つの構成要素として有する電子部品。
- [10] ダイヤモンド微粒子表面上にある活性水酸基と疎水化剤とを反応させることを特徴

とする低誘電率膜の製造方法。

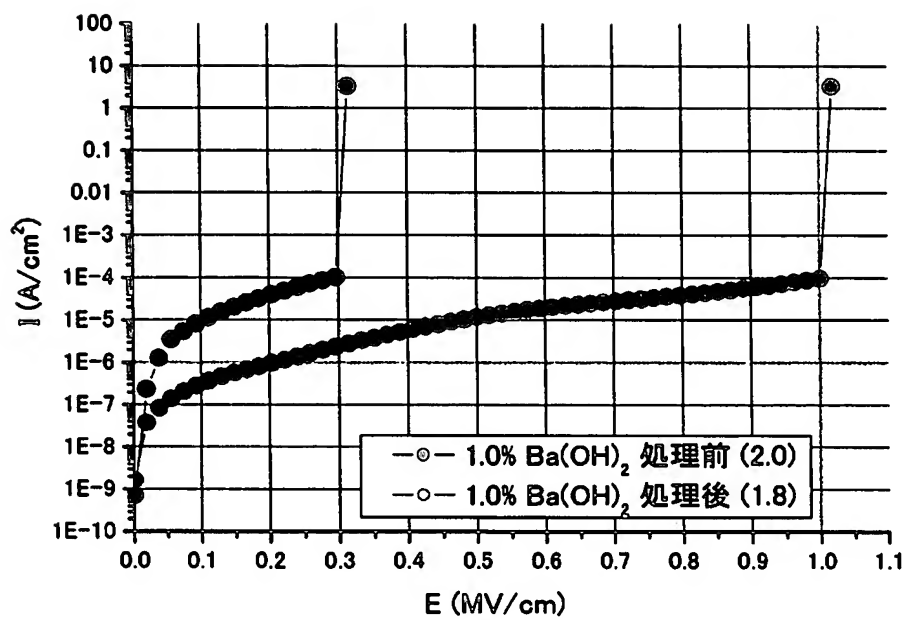
- [11] 前記疎水化剤が、ヘキサアルキルジシラザン、トリアルキルモノハロゲンシラン、トリフェニルモノハロゲンシラン、アリール化アルキルモノハロゲンシラン、ジアルキルジハロゲンシラン、トリアルキルモノメキシシラン、トリフェニルモノメキシシラン、アリール化モノアルコキシアルキルシラン、ジアルキルジメキシシラン、ジアゾアルキレンからなる群から選ばれる少なくとも1種である事を特徴とする請求項5記載の低誘電率膜の製造方法。
- [12] 少なくともダイヤモンド微粒子と空隙とを有する膜からなる低誘電率膜において、前記ダイヤモンド微粒子表面が、下記(a)の少なくとも一種の単独物質、または、下記(a)の少なくとも一種と下記(b)の少なくとも一種との混合物質によって処理されたことを特徴とする低誘電率膜。
- (a) 一般式  $X_nR^{3-n}Si(OSi)_mR^{3-n}X_n$  で表される物質。
- (b) 一般式  $X_3Si(OSi)_mX_3$  で表される物質。
- (但し、 $n=1$ または $2$ 、 $m=0$ から $3$ の整数。 $X$ はハロゲン基、 $C1$ から $C6$ のアルコキシ基またはフェノキシ基、 $R$ は $C1$ から $C6$ のアルキル基。)
- [13] 前記(a)の一般式および前記(b)の一般式において、 $X$ が塩素基、メキシ基、エトキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 $R$ がメチル基またはエチル基であることを特徴とする請求項1に記載の低誘電率膜。
- [14] 前記(a)の一般式および前記(b)の一般式において、 $m$ が1であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の低誘電率膜。
- [15] 前記(a)の一般式において、 $n$ が1であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の低誘電率膜。
- [16] 前記(a)の一般式の物質が、ジクロロテトラメチルジシロキサン、ジメキシテトラメチルジシロキサン、テトラクロロジメチルジシロキサン、テトラメキシジメチルジシロキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記(b)の一般式の物質が、ヘキサクロロジシロキサン、ヘキサメキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサンとからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の低誘電率膜。
- [17] 少なくともダイヤモンド微粒子と空隙とを有する膜からなる低誘電率膜において、前

記ダイヤモンド微粒子表面を、XがC1からC6のアルコキシ基またはフェノキシ基である前記(b)の一般式の少なくとも一種によって処理することを特徴とする低誘電率膜

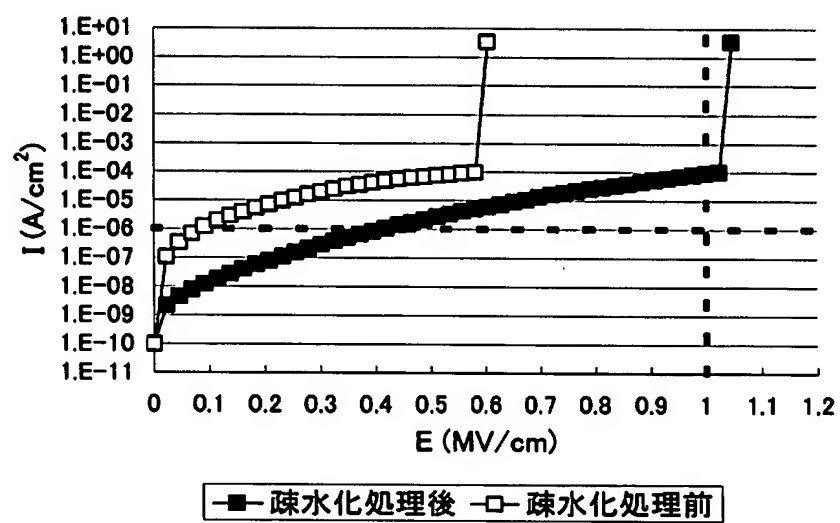
。

- [18] 請求項1から6のいずれかに記載の低誘電率膜を少なくとも一つの構成要素として有する電子部品。
- [19] ダイヤモンド微粒子表面上にある水酸基と、前記(a)の少なくとも一種の単独物質と、または、前記(a)の少なくとも一種と前記(b)の少なくとも一種との混合物質とを化学反応させることを特徴とする低誘電率膜の製造方法。
- [20] 前記(a)の一般式の物質が、ジクロロテトラメチルジシロキサン、ジメトキシテトラメチルジシロキサン、テトラクロロジメチルジシロキサン、テトラメトキシジメチルジシロキサンからなる群のうちの少なくとも1種であり、前記(b)の一般式の物質が、ヘキサクロロジシロキサン、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサンとからなる群のうちの少なくとも1種であることを特徴とする請求項8記載の低誘電率膜の製造方法。

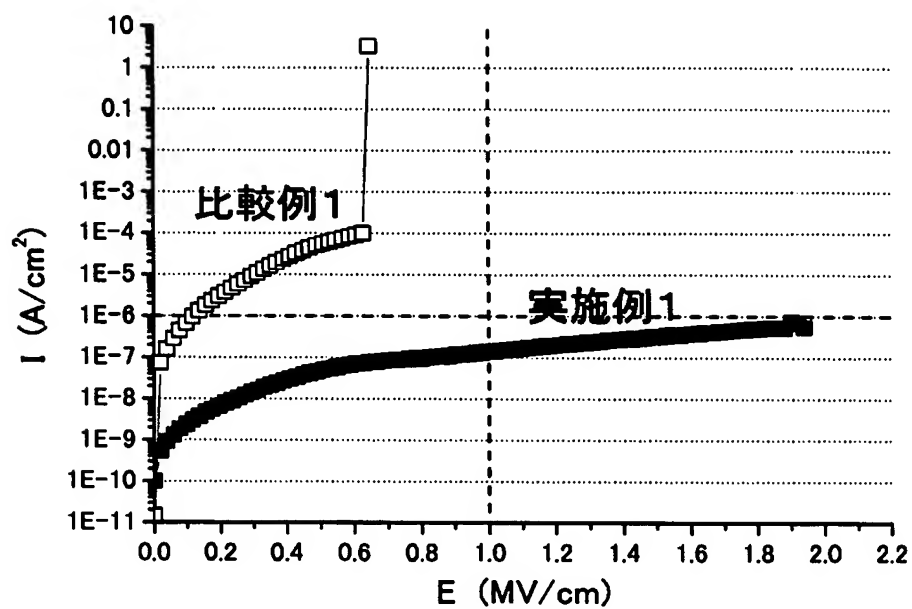
[図1]



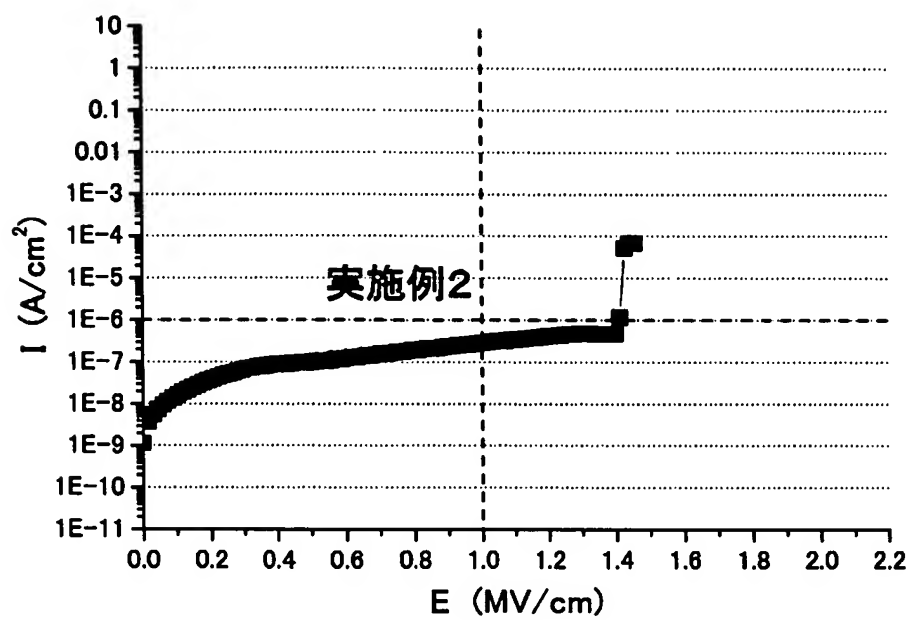
[図2]



[図3]



[図4]





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009009

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/314

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/312-21/318

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT.

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>A</u>	JP 61-006198 A (Meidensha Corp.), 11 January, 1986 (11.01.86), Claims & EP 156069 B & US 4767517 A	6-9 <u>1-5, 10-20</u>
A	JP 7-320538 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 December, 1995 (08.12.95), (Family: none)	1-20
A	JP 2002-110870 A (Japan Science and Technology Corp.), 12 April, 2002 (12.04.02), (Family: none)	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 September, 2004 (08.09.04)

Date of mailing of the international search report  
28 September, 2004 (28.09.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/009009

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-289604 A (Japan Science and Technology Corp.), 04 October, 2002 (04.10.02), (Family: none)	1-20

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01L21/314

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01L21/312 - 21/318

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 61-006198 A (株式会社明電舎) 1986. 01. 11, 特許請求の範囲 & EP 156069 B & US 4767517 A	6-9 1-5, 10-20
A	JP 7-320538 A (電気化学工業株式会社) 1995. 12. 08 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2002-110870 A (科学技術振興事業団) 2002. 04. 12 (ファミリーなし)	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 09. 2004

国際調査報告の発送日

28. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 永一

4 R

9 5 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-289604 A (科学技術振興事業団) 2002. 10. 04 (ファミリーなし)	1-20